

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ИОНОВ НЕОДИМА ВО ФТОРИДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Никитин Д.И., Шуклин Д.С., Половов И.Б. *, Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: i.b.polovov@urfu.ru

ELECTRODE PROCESSES KINETICS IN FLUORIDE-CHLORIDE MELTS WITH NEDIMIUM IONS PARTICIPATION

Nikitin D.I., Shuklin D.S., Polovov I.B. *, Rebrin O.I.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Electrode processes in $\text{LiCl}-\text{NdF}_3$ melts were studied using different electrochemical techniques. It was shown that electrochemical properties of lithium and neodymium are close to each other thus resulting in cooperative reduction under relatively high current density. It was proved that neodymium forms only Nd (III) dissolved ions in such electrolytes.

В мировой практике основным промышленным способом получения неодима является электролиз оксидно-фторидных расплавов. Основной эксплуатационной проблемой в данных системах является интенсивное выделение анодных газов (прежде всего кислорода), вызывающих анодный эффект и разрушение анода. Другим недостатком данного типа электролитов является их сильная агрессивность по отношению к конструкционным материалам электролизной ванны и недостаточная для производства высокоэнергетичных магнитов чистота получаемого металла.

Более привлекательными с позиции чистоты получаемого неодима, способа организации процесса и физико-химических свойств расплава являются смешанные хлоридно-фторидные электролиты на основе хлорида лития. Однако в научной литературе сведения об электрохимических свойствах и поведении неодима в подобных системах отсутствуют. Таким образом, для разработки адекватной модели получения неодима электролизом в подобных средах требуется детальная информация о механизме и кинетике электродных процессов в расплавах $\text{LiCl}-\text{NdF}_3$.

В настоящей работе для изучения кинетики электродных процессов с участием неодима в хлоридно-фторидных расплавах использовали нестационарные методы исследования: циклическую и квадратно-волновую вольтамперометрию, хронопотенциометрию.

Нами показано, что электрохимические свойства неодима и лития достаточно близки, вследствие чего восстановление ионов этих металлов происходит при близких потенциалах. Поэтому выбор ширины электрохимического окна для проведения экспериментов был ограничен потенциалами, при которых в

электродных процессах начинают принимать участие ионы лития (около -2 В относительно вольфрамового электрода сравнения в отрицательной области потенциалов) и металлический вольфрам (1.2-1.4 В в положительной области потенциалов). Установлено, что для одних и тех же скоростей развертки потенциала (до 500 мВ/с) токовые максимумы в более концентрированных электролитах превышают таковые для более разбавленных систем, что хорошо согласуется с теоретическими положениями. При этом форма вольтамперных кривых не меняется, причем каких-либо свидетельств наличия в расплаве промежуточных продуктов восстановления неодима не обнаружено. Принимая во внимание значения потенциалов, соответствующих осаждению и растворению металлического неодима, логично связать катодный процесс с разрядом ионов Nd(III) до металла, а последующую анодную реакцию – с окислением образовавшегося металла.

Попытка расчёта числа электронов, участвующих в катодном разряде, оказалась неудачной – полученное число было существенно меньше трех. По-видимому, на процесс катодного восстановления неодима (III) накладывается побочный процесс. Поскольку потенциал выделения неодима чрезвычайно близок к потенциалу выделения щелочного металла, можно предположить, что таким процессом может быть образование металла в результате вторичного восстановления фторида неодима образующимся на катоде литием. Важно отметить, что дополнительных перегибов или пиков не было зафиксировано ни на хронопотенциограммах, ни на квадрантно-волновых вольтамперограммах. Это подтверждает отсутствие в расплаве соединений неодима со степенью окисления ниже, чем +3.

The study was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of subsidizing agreement of September 29, 2014 (no. 14.581.21.0002, unique agreement identifier RFMEFI58114X0002) of the Federal Target Program “Research and Development in Priority Directions of the Progress of the Scientific and Technological Complex of Russia for the Years 2014–2020.”